

L7 ANSWER 4 OF 5 WPIDS COPYRIGHT 2001 DERWENT INFORMATION LTD
PI JP 59012758 A 19840123 (198409)* 6p <--
JP 03001059 B 19910109 (199105)
AN 1984-053239 [09] WPIDS
AB JP 59012758 A UPAB: 19930925
Catalyst for oxidising methacrylates with O₂ or a gas contg. O₂ to produce methacrylic acid, consists of heteropoly acid or salt and at least one of P, Mo, or V.
In an example, 212 g of ammonium paramolybdate, 9.1 g of V pentaoxide, 8.7 g of Cu phosphate, 15.6 g of phosphoric acid, and 33.3 g of Cs hydroxide were mixed in 500 ml of water, heated, and dry-evaporated to obtain a dried powder consisting of a salt of heteropoly acid. The dried powder was calcined at 450 deg.C for 4 hours in a gas flow of N₂ to obtain a catalyst of Mo₁₂ P_{1.75}V_{1.0} Cu_{0.6} Cs_{2.0}.
0/0

⑬ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭59—12758

⑤ Int. Cl.³
B 01 J 27/18
C 07 C 51/235
57/055

識別記号

庁内整理番号
7059—4G
8318—4H
8318—4H

④ 公開 昭和59年(1984)1月23日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 6 頁)

⑭ メタクリル酸製造用触媒

⑯ 発明者 岩佐昌明

新居浜市惣開町5番1号住友化学工業株式会社内

⑰ 特 願 昭57—123614

⑱ 出 願 昭57(1982)7月14日

⑲ 発明者 永井功一

新居浜市惣開町5番1号住友化学工業株式会社内

⑳ 発明者 清水信吉

新居浜市惣開町5番1号住友化学工業株式会社内

㉑ 出 願 人 住友化学工業株式会社

大阪市東区北浜5丁目15番地

㉒ 発明者 市橋宏

新居浜市惣開町5番1号住友化学工業株式会社内

㉓ 代理人 弁理士 諸石光熙 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

メタクリル酸製造用触媒

2. 特許請求の範囲

1) 少なくともリン、モリブデンおよびバナジウムを含有するヘテロポリ酸またはその塩からなる触媒を用い、メタクロレインを気相で接触酸化してメタクリル酸を製造する方法において、ヘテロポリ酸またはその塩からなる触媒が

(1) 触媒原料として少なくとも一部にアンモニウム根を含むものを用いると共にどの触媒原料中にも硝酸根を含まないものを用い、

(2) 触媒原料と水との混合物を濃縮乾固する前に80℃以上の温度条件下に1時間以上加熱反応させ、触媒前駆体としてP:Mo=1:9型のヘテロポリ酸塩をつくる工程を含む

方法によって調製されることを特徴とするメタクリル酸製造用触媒。

2) 触媒原料と水との混合物を80℃以上の温度条件下に1時間以上加熱反応して得られた溶液(スラリー)を多孔質不活性担体に含浸担持させた後乾燥焼成する特許請求の範囲第1項記載のメタクリル酸製造用触媒。

3. 発明の詳細な説明

本発明はメタクロレインを分子状酸素または分子状酸素含有ガスにより気相で接触酸化してメタクリル酸を製造する際に用いられる触媒の改良に関するものである。従来メタクロレインをヘテロポリ酸またはその塩からなる触媒を用いて気相で接触酸化してメタクリル酸を製造する方法はよく知られている。しかしながらこの反応に用いられる触媒は未だ反応活性、選択性および寿命の点で満足しうるものとは言い難い。例えば活性が低い為比較的高い反応温度で使用しなければならず、又、反応を長期間連続して行くと反応活性が経時的に低下し終にはメタクリル酸^主生成の選択性までも低下する傾向を示す。又、この触媒を円柱状、球状などの工業的に使

用できる形態に成形した場合にしばしば反応性が大きく低下してしまい選択性も低下するといった問題もあった。

従って、できるだけ反応性が高く、工業触媒に成形しても反応性が低下しないような、より寿命の長い触媒の開発が求められている。

本発明者らは、上記のような触媒を得るために触媒の調製法および形態を改良するなど種々の検討を行ない、既に焼成法の改良によって触媒活性を高める方法について特許出願したがさらに、焼成以前の工程を全く新しい方法で行なうことにより、高活性長寿命の触媒が得られることを見出し、本発明に至ったものである。

即ち、本発明は少なくともリン、モリブデンおよびバナジウムを含有するヘテロポリ酸またはその塩からなる触媒を用いてメタクロレインを気相で接触酸化してメタクリル酸を製造する方法において、ヘテロポリ酸またはその塩からなる触媒が、(1)原料として少なくとも一部にアンモニウム根を含むものを用いると共にどの原

本発明の触媒は基本的に12モリブドリン酸のアンモニウム塩の構造をもつ触媒であり、不活性ガス気流中で高温焼成することにより遊離のヘテロポリ酸になり得るが、この場合も塩型の構造を保っている。本触媒の成分としてはセシウム・ルビジウム、カリウム、タリウムの1種以上を対カチオンとして含んでいても良いが、この場合にも原料中にアンモニウム基を含むことがP:Mo=1:9型のヘテロポリ酸塩を形成する上に必要である。本発明の触媒の成分としては上記セシウム、ルビジウム、カリウム、タリウムの他銅等の金属成分を含有していても良いがこれらの原料としては水酸化物、炭酸塩、リン酸塩、酸化物などが適当である。

硝酸根を含んでいる原料を使用した場合、見掛け上触媒組成は同一であっても、硝酸根を含まない場合に比べ、反応活性が著しく低下する傾向を有する。それらの原因については必ずしも明らかではないが、触媒製造工程中に起る硝酸アンモニウムの分解反応に起因するものと考

料中にも硝酸根を含まないものを用い、(2)触媒原料と水との混合物を凍結乾燥する前に80℃以上の温度条件下に1時間以上加熱反応させ触媒前駆体としてP:Mo=1:9型のヘテロポリ酸塩をつくる工程を含む方法によって調製されることによって得られるメタクリル酸製造用触媒である。さらに本発明は前記(2)の加熱反応させた溶液(スラリー)を多孔質不活性担体に含ま担持させた後、乾燥焼成することにより工業的に使用する際に有利な形態の高活性、長寿命の触媒を得ることもできる。

本発明の特徴の1つは、原料として少なくとも一部にアンモニウム基を含むものを用いると共にどの原料中にも硝酸根を含まないものを用いることである。具体的にはモリブデン原料としてモリブデン酸アンモニウム、リン原料として正リン酸、リン酸一アンモニウム、リン酸二アンモニウム、その他の金属リン酸塩、バナジウム原料として五酸化バナジウム、メタバナジン酸アンモニウムが該当である。

えている。

本発明のもう一つの大きな特徴は、原料と水とのスラリーを長時間加熱し反応させる工程を含むことである。前記原料と水との混合物は通常均一な溶液となることはなく(アンモニウム根が無い場合は均一溶液になり得る)、いわゆるスラリーの状態にある。

スラリーの状態のまま長時間加熱することにより明らかに固液を含む反応が起っており、固相、液相とも色の変化がみられる。

この反応工程によって得られる生成物(沈殿)は一種のヘテロポリ酸塩であり、X線回折、レーザーラマン分光により、P:Moの比が1:9のヘテロポリ酸の塩であることが判明した。ところが、これを300℃以上で焼成して得られるのは、P:Moが1:12型のいわゆるKeggin型ヘテロポリ酸塩型の触媒である。12-モリブドバナドリン酸アンモニウム塩を焼成して得られた触媒は本発明の触媒に比べて反応活性が低いので、触媒前駆体として1:9型のヘテロポ

り酸塩を作ることが、高活性の触媒を得るための一つの条件である。

本反応工程の条件としては、 80°C 以上の温度でスラリーを1時間以上加熱することが必要である。

この際処理温度が 80°C 以下に低い場合は反応の進行が非常に遅く、又処理時間が1時間以下に短い場合には反応が完結しない傾向にあり触媒の反応活性、選択性とも悪いものしか得られない。この反応工程にオートクレーブを用いて加圧条件下で実施することも可能であるが、一般的には常圧で煮沸(約 100°C)還流する方法によって行なわれる。この場合の反応時間は1~24時間程度が好ましい。

こうして得られた触媒前駆体スラリーを濃縮・乾燥した後焼成工程を経て触媒とするが、焼成条件は空気中なら $350\sim 400^{\circ}\text{C}$ 、酸素など不活性気流中では $380\sim 500^{\circ}\text{C}$ の焼成温度が適当である。特に高活性な触媒を得るには $400\sim 800^{\circ}\text{C}$ で酸素気流中で焼成することが好ましい。

原料にアンモニウム基と硝酸根を含む場合には、これらを含んだままの組成物を担持した場合、無気による硝酸アンモニウムの分解に際し、担持した触媒が剝離し易くなってしまうために、一担 300°C 程度で焼成し硝酸アンモニウムの分解をすませた触媒粉体を、バインダーとして水を用いて、多孔質担体に付着せしめる工程を含む必要があり、このことが触媒粉体の本来の活性を著しく低下させる原因の一つとなっていると考えられるのである。本発明の方法では、硝酸根を含まないので、前記の加熱反応後のスラリー状態の溶液を直接、多孔質担体へ含浸、乾燥させた後焼成して担持触媒としても強度的に十分なものができ、また予備焼成、粉碎、水のスプレーなどの余分な工程を含まないので、触媒粉体の性能そのものに近いものが得られるのである。ここで用いる担体としては、アルミナ、シリカ、シリコンカーバイド、などが利用でき、特に $10\mu\text{m}$ 程度のマクロポアを多く有する粒径 $3\sim 8\mu\text{m}$ 程度のアルミナ系の担体が好ましい。

本発明のもう一つは工業的に使用し得る触媒の形態に関するものである。

固定床反応器に用いる酸化用触媒は、触媒単独、或いは、アルミナ・シリカ、シリコンカーバイドなどの担体に担持又は希釈混合した形で用いられ、通常、適当な大きさのペレット状のものとして用いられる。こうした触媒形状は打錠機、押し出し成型機、マルメライザー(不二パワダル社商品名)、転動式造粒機(皿型、ドラム型)などを用い、担体を用い、又は用いずして成形されるが、触媒成分のみの粉体に比べて触媒活性及び反応選択率が低下する場合が多く、触媒粉体の性能を十分に引き出すための成型法の開発が望まれていた。従来の技術では、マクロポアを多くもつ高気孔率の不活性担体を用いて、触媒組成物を担持させた、いわゆるコーティング型の触媒が、打錠機を用いた円柱形錠剤などに比べて、比較的良い成績を示すものと考えられているが、やはりかなり大きな活性の低下が避けられなかった。これは従来のように、

こうした担体を前記スラリー中に投入し、皿型造粒機、又はドラム造粒機などを用い転動しながら熱風、スチームなど適当な方法で濃縮、乾燥し、担体細孔に担持された触媒前駆体を得ることができる。この前駆体は $\text{P}:\text{Mo}$ が $1:9$ 型のヘテロポリ酸塩であるので、これを先に配したような条件で焼成することによって、 $1:1/2$ 型のヘテロポリ酸塩構造をもつ活性の高い工業触媒を得ることができるのである。

本発明の触媒を用いてメタクロレインを気相で接触酸化してメタクリル酸を製造する場合、使用されるメタクロレイン原料としては純粋なメタクロレインである必要はなく、イソブチレンやターシャリーブタノールを気相接触酸化して得られたメタクロレイン、未反応イソブチレン、一酸化炭素、二酸化炭素、酸素ガス、水蒸気等を含んだ混合ガスでもよい。同様に分子状酸素の原料も純粋な酸素でもよいが、一般には空気が使用される。反応温度は $250\sim 400^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $280\sim 360^{\circ}\text{C}$ 、空間速度(BV)は 100

～10,000 hr⁻¹、好ましくは500～5,000 hr⁻¹の範囲が適当である。供給ガス組成も広い範囲にわたって使用できるが、メタクロレイン1～10モル％、酸素1～20モル％、水蒸気0～50モル％の範囲が望ましい。

以下に実施例をあげて、本発明を更に具体的に説明するが、本発明は、これらの実施例によって限定されるものではない。

なお実施例中、触媒組成中の酸素については他の元素の原子比および原子価から自然に決る値であるので記載を省略した。

メタクロレインの転化率、およびメタクリル酸選択率の定義は下記の通りである。

$$\text{メタクロレイン転化率(％)} = \frac{\text{反応したメタクロレインのモル数}}{\text{供給したメタクロレインのモル数}} \times 100$$

$$\text{メタクリル酸選択率(％)} = \frac{\text{生成したメタクリル酸のモル数}}{\text{反応したメタクロレインのモル数}} \times 100$$

実施例1

1.1 共塩三角フラスコに於いたイオン交換

この乾固品を450℃、4時間、窒素気流中で焼成し、触媒とした。この触媒の粉末X線回折では、 $2\theta = 10.5^\circ, 18.4^\circ, 23.8^\circ, 26.1^\circ, 30.2^\circ$ に主なピークをもち、明らかにいわゆる Keggin 構造 (P:Mo=1:12型) のヘテロポリ酸塩である。この触媒の酸素を除く組成比は $\text{Mo}_{12}\text{P}_{1.76}\text{V}_{1.0}\text{Cu}_{0.6}\text{Cr}_{2.0}$ である。

この触媒をふるい分けて24～32メッシュの粒5mlを内径12mmのガラス製反応管に充填し、メタクロレイン3.7モル％、酸素7.4モル％、窒素74モル％、水蒸気14.9モル％の組成の原料ガスをSV5000 hr⁻¹(NTP基準)で反応管を通し、反応温度320℃で活性試験を行なった。その結果はメタクロレイン転化率82.6％、メタクリル酸選択率87.0％であった。

比較例1

1.2 モリブドリン酸 ($\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40} \cdot 3(\text{H}_2\text{O})$) 236gと正リン酸(85重量％)2.3gとを水200mlに溶解し、これにメタバナジン酸アンモニウム

水500ml中にパラモリブデン酸アンモニウム21.2g、五酸化バナジウム9.1g、リン酸銅8.7gを懸濁させ、次いで正リン酸(85重量％含量)15.6gを加え、更に水酸化セシウム(90重量％含量)33.3gをイオン交換水100mlに溶解した液を加えサンドバス上で加熱する。十分に沸騰させ、還流をかけながら約20時間反応させる。これをニーダーで濃縮乾固し、淡黄緑色の前駆体粉末を得た。

この粉末のX線回折をとると、 2θ (CuK α) が $9.6^\circ, 11.1^\circ, 12.4^\circ, 13.5^\circ, 19.1^\circ, 20.7^\circ, 22.7^\circ, 25.9^\circ, 27.6^\circ$ などにピークをもち、またレーザラマン分光スペクトルでは960、925、890、650、530、390、360、225、110cm⁻¹にピークをもち、これは文献(L. Lyhammら Chemical Scripta 12/42(1977))によると $\text{H}_4\text{Mo}_9\text{P}_3\text{O}_{34}^{5-}$ なる水溶液中のヘテロポリ酸のスペクトルとほぼ同じであり、構造としてP:Mo=1:9型のヘテロポリ酸の塩になっていることがわかった。

ウム (NH_4VO_3) 粉末11.7g及び硝酸銅($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) 14.5gを水50mlに溶解させたものと硝酸セシウム (CsNO_3) 39.0gを水300mlに溶解させたものとを加え、激しく攪拌しながら、濃縮、乾固した。この粉末のX線回折をとったところ、 $2\theta = 10.5^\circ, 12.7^\circ, 18.3^\circ, 23.7^\circ, 26.0^\circ, 27.3^\circ, 30.2^\circ$ にピークをもち、この段階ですでに Keggin 型ヘテロポリ酸の塩になっていることがわかる。これを450℃4時間、窒素気流中で焼成して $\text{Mo}_{12}\text{P}_{1.2}\text{V}_{1.0}\text{Cr}_{2.0}\text{Cu}_{0.6}$ なる組成の触媒を得た。実施例1と同じ条件で反応を行なった結果メタクロレイン転化率24.6％、メタクリル酸選択率84.8％であった。

比較例2

イオン交換水400mlに正リン酸(85重量％)20.2gを加え、次いで、モリブデン酸アンモニウム21.2gを加え攪拌、溶解する。更に、硝酸セシウム39.0gを水300mlに溶解させたものとを加え、又これとは別に80℃に加熱した水100mlに硫酸13.5gを溶解させ、

五酸化バナジウム 9.1g を徐々に加えて溶解させた液、および硝酸銅 14.5g を水 50 ml に溶解させた液を順次加えてよく攪拌し、直ちに濃縮乾固する。この乾固物を 250℃ で 4 時間焼成した後、次に窒素気流中で、450℃、4 時間焼成して、 $\text{Mo}_{12}\text{P}_{1.75}\text{V}_{1.0}\text{O}_{82.0}\text{Cu}_{0.6}$ なる組成の触媒を得た。実施例 1 と同じ条件で反応を行なった結果メタクロレイン転化率 65.3%、メタクリル酸選択率 87.1% であった。

比較例 3

セシウム原料として、水酸化セシウムの代りに硝酸セシウム 39.0g を用いた他は実施例 1 と同様にして $\text{Mo}_{12}\text{P}_{1.75}\text{V}_{1.0}\text{O}_{82.0}\text{Cu}_{0.6}$ の組成の触媒を得た。実施例 1 と同じ条件で反応を行なった結果メタクロレイン転化率 36.5%、メタクリル酸選択率 88.3% であった。

比較例 4

20 時間反応させる工程に代えて約 30 分程度加熱攪拌する以外は実施例 1 と同様にして $\text{Mo}_{12}\text{P}_{1.75}\text{V}_{1.0}\text{O}_{82.0}\text{Cu}_{0.6}$ の組成の触媒を得た。

実施例 2 ～ 11

実施例 1 と同様にして第 1 表に示す組成の触媒を作った。この際カリウム原料には水酸化カリウム、銨、ニオブ、ランタンの原料にはそれぞれの酸化物を用いた。これらの触媒を用いて実施例 1 と同じ条件で反応を行なった結果を第 1 表に示す。

第 1 表

実施例%	触 媒 組 成	メタクロレイン 転化率(%)	メタクリル酸 選択率(%)
2	$\text{Mo}_{12}\text{P}_{1.75}\text{V}_{1.0}\text{O}_{82.0}$	79.7	87.6
3	$\text{Mo}_{12}\text{P}_{1.75}\text{V}_{1.0}\text{O}_{82.0}$	65.6	88.9
4	$\text{Mo}_{12}\text{P}_{1.75}\text{V}_{1.5}\text{O}_{82.0}$	67.1	88.5
5	$\text{Mo}_{12}\text{P}_{1.5}\text{V}_{1.0}\text{O}_{82.0}$	66.3	88.7
6	$\text{Mo}_{12}\text{P}_{1.75}\text{V}_{1.0}\text{Rb}_{2.0}$	64.3	88.6
7	$\text{Mo}_{12}\text{P}_{1.5}\text{V}_{0.5}\text{O}_{81.0}\text{Cu}_{0.4}$	80.6	88.1
8	$\text{Mo}_{12}\text{P}_{1.75}\text{V}_{1.0}\text{K}_{2.0}\text{Cu}_{2.0}$	75.6	88.3
9	$\text{Mo}_{12}\text{P}_{1.75}\text{V}_{1.0}\text{O}_{82.0}\text{Fe}_{0.4}$	68.5	87.7
10	$\text{Mo}_{12}\text{P}_{1.75}\text{V}_{1.0}\text{O}_{82.0}\text{Nb}_{0.4}$	70.1	88.3
11	$\text{Mo}_{12}\text{P}_{1.75}\text{V}_{1.0}\text{O}_{82.0}\text{La}_{0.4}$	72.3	87.2

実施例 1 と同じ条件で反応を行なった結果メタクロレイン転化率 60.2%、メタクリル酸選択率 82.3% であった。

以上のように実施例 1 および比較例 1 ～ 4 から明らかなように触媒組成は同一（ただし比較例 1 は P が他より少ない）であり、出来上りの触媒が何れも P : Mo = 1 : 12 型のヘテロポリ酸塩（X 線回折で確認）となっているにもかかわらず、調製法の違いによって著しく触媒性能が異なる。濃縮乾固した段階の前駆体が P : Mo = 1 : 9 型のヘテロポリ酸塩でない場合には触媒活性は著しく低いことが比較例 1 よりわかる。

全原料を均一溶液とした後混合する方法（比較例 2）と比較して、本実施例の触媒はより高活性である。また本発明の方法では原料として硝酸根を含んではならない（比較例 3）こと、およびある程度長時間スラリーを加熱反応させる工程が必要であること（比較例 4）が示される。

実施例 12

実施例 1 と同様にして、20 時間反応させて得たスラリーを皿型造粒機に移しこれに直径約 5 mm の球形多孔質、 α -アルミナ担体 420g を投入し、転動させながら熱風をふきつけて蒸発乾固した。これを 450℃、4 時間、窒素気流中で焼成して、球状の担持触媒を得た。この触媒の活性成分の組成は $\text{Mo}_{12}\text{P}_{1.75}\text{V}_{1.0}\text{O}_{82.0}\text{Cu}_{0.6}$ であり、担持率（触媒成分の重量 / 触媒全重量 × 100%）は 33% であった。この触媒 5g を内径 1/8 寸のガラス製反応管に充填し、実施例 1 と同じ組成のガスを $8\text{V}/600\text{hr}^{-1}$ となるように反応管を通し、反応温度 320℃ で活性試験を行なった。引きつづき、反応温度を 350℃ にあげて熱的に苛酷な条件で長期寿命試験を行なった。活性測定はその都度 320℃ に温度を下げて行なった。初期の結果と 1000 時間および 2000 時間経過後の結果を第 2 表に示す。

第 2 表

実施例%	触 媒 組 成	経過時間 (Hr)	メタクロレイン 転化率 (%)	メタクリル酸 選択率 (%)
実施例 2	$\text{Mo}_{12}\text{P}_{1.75}\text{V}_{1.0}\text{C}_{82.0}\text{Cu}_{0.6}$	1	80.3	84.5
		1000	78.2	84.8
		2000	77.5	85.1
比較例 5	$\text{Mo}_{12}\text{P}_{1.75}\text{V}_{1.0}\text{C}_{82.0}\text{Cu}_{0.6}$	1	56.3	85.6
		1000	49.8	85.5
		2000	43.5	84.7

比較例 5

比較例 2 と同様にして作り、250℃ 4 時間の焼成を終えた段階のものを、80 メッシュより細かく粉砕した粉末 200 g を実施例 2 と同じローアルミナ担体 370 g を水で湿らせ、マルメライザー（商品名）中で転動させている上に、水を噴霧しながら徐々にふりかけて造粒した。これを 450℃ 4 時間、窒素気流中で焼成し、球状の担持触媒を得た。組成は $\text{Mo}_{12}\text{P}_{1.75}\text{V}_{1.0}\text{C}_{82.0}\text{Cu}_{0.6}$ であり、担持率は 34

％であつた。この触媒を実施例 2 と同一条件で活性測定および寿命試験を行なった。結果を第 2 表に示した。

第 2 表の実験条件は、実質触媒成分当りの BV が実施例 1 とほぼ同じになるように選んであるが、初期活性について実施例 1 と実施例 2、比較例 2 と比較例 5 をそれぞれ比べてみると、本発明の方法で担持した触媒は比較例に比べ、担持触媒に作り上げることによる活性低下が非常に少なく、触媒粉体の性能を十分発揮しているといえる。

また寿命試験の結果では、同じ高い温度で処理しても、本発明方法の方が、活性低下の速度が小さいことがわかる。